

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-244011

(43)Date of publication of application : 02.09.1994

(51)Int.Cl.

H01F 1/053

C22C 33/00

C23C 8/06

C23C 26/00

H01F 7/02

(21)Application number : 05-343574

(71)Applicant : SUMITOMO SPECIAL METALS CO  
LTD

(22)Date of filing : 15.12.1993

(72)Inventor : YANO KOICHI  
TOKUHARA HIROKI  
KANEKO YUJI  
TASAKA AKIMASA

(30)Priority

Priority number : 04358197    Priority date : 26.12.1992    Priority country : JP

(54) CORROSION-RESISTANT RARE EARTH MAGNET AND MANUFACTURE THEREOF

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a corrosion-resistant rare-earth magnet whose surface is chemically stable in various kinds of atmosphere.

CONSTITUTION: A rare-earth magnet is subjected to fluorinating treatment in a fluorine group gas atmosphere or a fluorine gas-contained atmosphere, thereby forming a mixture which comprises an RF<sub>3</sub> compound which is stabilized to corrosion resistance or ROxF<sub>y</sub> compound or both compounds on a front surface layer of the rare-earth magnet. It is also possible to enhance the corrosion resistance of a raw-material of the rare-earth magnet dramatically by performing a specified heat treatment.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.12.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3471876

[Date of registration] 12.09.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-244011

(43)公開日 平成6年(1994)9月2日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
H 0 1 F 1/053				
C 2 2 C 33/00				
C 2 3 C 8/06		7516-4K		
26/00	A			
			H 0 1 F 1/ 04	A
			審査請求 未請求 請求項の数 3	FD (全 7 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平5-343574	(71)出願人	000183417 住友特殊金属株式会社 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 7 番19号
(22)出願日	平成 5 年(1993)12月15日	(72)発明者	矢野 浩一 大阪府三島郡島本町江川 2 丁目15-17 住 友特殊金属株式会社山崎製作所内
(31)優先権主張番号	特願平4-358197	(72)発明者	徳原 宏樹 大阪府三島郡島本町江川 2 丁目15-17 住 友特殊金属株式会社山崎製作所内
(32)優先日	平 4 (1992)12月26日	(72)発明者	金子 裕治 大阪府三島郡島本町江川 2 丁目15-17 住 友特殊金属株式会社山崎製作所内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 押田 良久
			最終頁に続く

(54)【発明の名称】 耐食性のすぐれた希土類磁石及びその製造方法

(57)【要約】

【目的】 種々の雰囲気に対して化学的に安定した表面を有し、希土類磁石素材そのものの耐食性を向上させることが可能な耐食性のすぐれた希土類磁石及びその製造方法の提供。

【構成】 希土類磁石にフッ素系ガス雰囲気中もしくはフッ素系ガスを含有する雰囲気中においてフッ素化処理を施して、希土類磁石の表層部に耐食性に対して安定な  $RF_3$  化合物または  $RO_xF_y$  化合物あるいはその両化合物からなる混合物を形成させ、あるいはさらに所要の熱処理を施すことにより、希土類磁石の素材そのものの耐食性を大幅に向上させることができる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 希土類磁石（希土類元素 R のうち少なくとも 1 種以上含有）の表層部に  $RF_3$  化合物または  $ROXFY$  化合物あるいはその両化合物の混合物を有することを特徴とする耐食性のすぐれた希土類磁石。

【請求項 2】 希土類磁石（希土類元素 R のうち少なくとも 1 種以上含有）をフッ素系ガス雰囲気中またはフッ素系ガスを含有する雰囲気中でフッ素化処理して、該磁石の表層部に  $RF_3$  化合物または  $ROXFY$  化合物あるいはその両化合物の混合物を形成させることを特徴とする耐食性のすぐれた希土類磁石の製造方法。

【請求項 3】 希土類磁石（希土類元素 R のうち少なくとも 1 種以上含有）をフッ素系ガス雰囲気中またはフッ素系ガスを含有する雰囲気中でフッ素化処理して、該磁石の表層部に  $RF_3$  化合物または  $ROXFY$  化合物あるいはその両化合物の混合物を形成させたのち、さらに  $200^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$  の温度で熱処理を施すことを特徴とする耐食性のすぐれた希土類磁石の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、高磁気特性を有しかつ耐食性にすぐれた希土類磁石に係り、磁石体表面にフッ素化処理を施すことにより、該磁石表層部に種々の雰囲気に対して安定な希土類とフッ素の化合物を形成させて、希土類磁石の素材自体の耐食性を著しく向上させた希土類磁石とその製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 今日、高性能永久磁石として代表的な R（Y を含む希土類元素の少なくとも 1 種以上）-Fe-B 系永久磁石（特公昭 61-34242 号等）は、三元系正方晶化合物の主相と R リッチ相を有する組織にて高磁石特性を発現し、 $iH_c$  が  $25\text{ kOe}$  以上、 $(BH)_{\text{max}}$  が  $45\text{ MGOe}$  以上と従来の高性能希土類コバルト磁石と比較しても、格段に高い磁石特性を発揮する。また、用途に応じ、選定された種々の磁石特性を発揮するよう、種々組成の R-Fe-B 系永久磁石が提案されている。

【0003】 しかしながら、上記のすぐれた磁気特性を有する R-Fe-B 系永久磁石は、主成分として空気中で容易に酸化あるいは水酸化し、酸化物あるいは水酸化物を生成し易い希土類元素及び鉄を含有するため、R-Fe-B 系永久磁石を磁気回路に組込んだ場合に磁石表面に生成する酸化物あるいは水酸化物により、磁気回路の出力低下及び磁気回路間の磁性のばらつきを惹起し、また、表面に生成した酸化物の脱落による周辺機器への汚染の問題があった。

【0004】 特に、R-Fe-B 系焼結永久磁石の場合は、その構成層が  $R_2Fe_{14}B$  相、R リッチ相、B リッチ相などから構成されており、そのうち、 $R_2Fe_{14}B$  相の粒界部に存在する R リッチ相は、R を多量に含有す

る相であるため極めて酸化あるいは水酸化され易く、磁石表面層において大気中の水分を吸収して体積膨張を起こし、 $R_2Fe_{14}B$  相の磁石表面層からの脱粒及び水酸化物そのものも脱落する問題があった。

【0005】 そこで、上記の R-Fe-B 系永久磁石の耐食性を改善するため、磁石体表面に無電解めっき法あるいは電解めっき法により耐食性金属めっき層を被覆したり（特開昭 60-54406 号）、耐食性樹脂を浸漬法や塗布法にてコーティングしたり（特開昭 60-63901 号）、気相成膜法にて Al 等の耐食性金属、合金被膜を形成したり（特開昭 61-150201 号）、耐食性金属薄片を含む樹脂層を被着形成したり（特開昭 63-166944 号）、さらには異種の耐食性被膜を積層形成する（特開平 1-152602 号）などの耐食性被膜を設ける技術が提案された。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、無電解めっき法あるいは電解めっき法は、R-Fe-B 系永久磁石を酸性あるいはアルカリ性溶液中で処理する為、磁石表面が腐食され磁気特性の劣化およびばらつきを生じるばかりでなく、めっき被膜にピンホールが存在するため、塩水噴霧テストなどの過酷な試験に対しては十分な耐食性が得られない。特に、構成相として酸化され易い R リッチ相を含有する R-Fe-B 系焼結永久磁石においては、上述の無電解めっき法あるいは電解めっき法などのいわゆる湿式めっき法では、めっき処理時に使用する酸性溶剤やアルカリ溶剤により該 R リッチ相が優先的に腐食されて、その腐食部分から該溶剤が磁石体内部にまで侵入するため、磁石体表面にめっき層を被覆しても、磁石体内部に残留する溶剤が R リッチ相を腐食し続け、最終的には内部腐食により、磁石体そのものが崩壊するといった問題があった。

【0007】 一方、耐食性樹脂を浸漬法や塗布法あるいは電着法でコーティングした場合、ピンホールは存在しないが、樹脂被膜の透水率が金属被膜と比較して大きいこと十分な耐食性が得られない問題があった。すなわち、従来の耐食性被膜などの表面処理では、下地となる磁石素材の耐食性があまり考慮されていないため、上記のような問題を引き起こすのである。そこで、上述のような種々の表面処理を施す前に、予め磁石素材に種々の添加元素、例えば耐食性にすぐれる Co、Ni、Al 等を添加して磁石素材そのものの耐食性を向上させる方法も提案されているが、上記の添加元素は、耐食性の効果を得るためには多量の添加が必要となり、そのために磁気特性が劣化したり、また、コストが高くなるなどの問題があった。

【0008】 この発明は、上述の種々の問題を解決することを目的に、具体的には、種々の雰囲気に対して化学的に安定した表面を有し、希土類磁石素材そのものの耐食性を向上させることが可能な耐食性のすぐれた希土類



磁石及びその製造方法の提供を目的としている。

#### 【0009】

【課題を解決するための手段】発明者は、公知組成の各種希土類磁石素材自体の耐食性を向上させる磁石表層について検討し、磁石表層を種々の雰囲気に対し安定な化合物に変化させることに着目して、表面処理方法について種々検討した結果、フッ素化処理にて希土類(R)とフッ素(F)の化合物、すなわち、磁石の表層部に $RF_3$ 化合物または $RO_xF_y$ 化合物あるいはその両化合物の混合物を生成させると、磁石素材自体の耐食性を著しく向上させることが可能であることを知見し、この発明を完成した。すなわち、この発明は、希土類磁石の表層部に $RF_3$ 化合物または $RO_xF_y$ 化合物あるいはその両化合物の混合物を有することを特徴とする耐食性のすぐれた希土類磁石である。

【0010】また、この発明は、希土類磁石(希土類元素Rのうち少なくとも1種以上含有)をフッ素系ガス雰囲気中またはフッ素系ガスを含有する雰囲気中でフッ素化処理して、該磁石の表層部に $RF_3$ 化合物または $RO_xF_y$ 化合物あるいはその両化合物の混合物を形成させ、あるいはさらに $200^\circ\text{C} \sim 1200^\circ\text{C}$ の温度で熱処理を施すことを特徴とする耐食性のすぐれた希土類磁石の製造方法である。

#### 【0011】希土類磁石

この発明において、希土類磁石としては、Yを含む希土類元素Rを少なくとも1種以上含有する公知組成のあらゆる希土類磁石を対象とし、また磁石形態としても、公知の焼結磁石をはじめとして、鑄造磁石、圧延磁石、ボンド磁石などあらゆる形態を対象とし、あるいはさらにボンド磁石用の原料粉末など、あらゆる組成、製造方法で得られる磁石、またはそれらの原料粉末などに適用することができる。特に希土類磁石が、R、Fe(Feの一部をCo等の遷移金属元素で置換することができる)、B(ボロン)を主成分とするR-Fe-B永久磁石材料である場合には、この発明による効果が顕著に得られる。すなわち、上記の種々の希土類磁石を構成する構成相に少なくとも $R_2T_{14}B$ 相を有する希土類磁石、あるいは少なくとも $R_2T_{14}B$ 相及びRリッチ相を有する希土類磁石であれば、この発明のフッ素化処理を行なうことにより、耐食性向上の効果が期待できる。なお、Rリッチ相とは、希土類元素と遷移金属元素との化合物、または、希土類元素と遷移金属元素に一部半金属元素等が含まれる化合物で、希土類元素の量が遷移金属元素など希土類元素以外の量よりも多く含有されるものいう。この発明によるフッ素化処理に効果がある化合物としては、 $R_3TM$ 、 $RTM_5$ 、 $R_2TM_7$ 、 $RTM_3$ 、 $RTM_2$ 、 $R_2TM_3$ 、 $R_2TM_{17}$ 、 $R_5TM_{19}$ 、 $Dy_6Fe_2$ 、 $RTM$ 、 $R_2TM_{14}B$ 、 $R_{1.11}TM_4B_4$ (TMは遷移金属元素のうち少なくとも一種)などである。

#### 【0012】表層化合物

この発明において、希土類磁石の表層部に形成させる $RF_3$ 化合物または $RO_xF_y$ 化合物あるいはその両化合物の混合物は、それぞれが極めて安定な化合物であり、各化合物中のRは水分などと容易には反応しない。なお、上記の $RO_xF_y$ は、X、Yの各々の値が $0 < X < 1.5$ でかつ $2X + Y = 3$ を満足する化合物である。上記の化合物は、希土類磁石を構成する $R_2T_{14}B$ 相やRリッチ相を後述するフッ素化処理することにより $RF_3$ 化合物や $RO_xF_y$ 化合物あるいはその両化合物の混合物を形成する。この発明において、希土類磁石の表層部に形成させる $RF_3$ 化合物または $RO_xF_y$ 化合物あるいはその両化合物の混合物の形成厚みは、フッ素系ガスの雰囲気、フッ素化処理時間、フッ素化処理温度、フッ素化処理後の熱処理条件などを変化させることにより、自由にコントロールすることができ、その厚みが極めて僅かでも耐食性に対する効果が期待できるが、形成厚みを厚くするに従いフッ素化処理に要する時間が長くなり工業的規模での量産性が低下し、また磁気特性が劣化する傾向があるので、該化合物の形成厚みは $500\mu\text{m}$ 以下が好ましく、さらに工業的規模の量産性や耐食性に対する信頼性を考慮すると $1\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$ がさらに好ましい範囲である。

【0013】この発明による表層部に $RF_3$ 化合物または $RO_xF_y$ 化合物あるいはその両化合物の混合物を有する希土類磁石はそれだけでも十分な耐食性を有するが、例えば、極めて苛酷な環境下で本希土類磁石を使用する場合など、なお一層の高耐食性が要求される場合は、公知の表面処理方法により、希土類磁石を金属、合金、樹脂などで被覆することもできる。公知の表面処理方法としては、金属、合金、樹脂等やまたそれらに各種添加物を混合したものなどを、電解めっき法、無電解めっき法、電着塗装法、スプレー塗装法、浸漬法、気相成膜法等により被覆するものである。また、例えば、めっき法により金属等を被覆したのち、さらに樹脂で被覆したり、気相成膜法により金属を被着させたのち、クロム酸塩処理を行なうなど、公知の表面処理材質および表面処理方法を種々組み合わせて被覆することもできる。

#### 【0014】フッ素化処理

この発明において、フッ素化処理は、例えば、希土類磁石をフッ素系ガス雰囲気中またはフッ素系ガスを含有する雰囲気中に晒すだけの簡単な方法にて行なうことができる。また、反応を促進させるために、予め表面を加工するか、または加工後熱処理を施した希土類磁石を、吸排気できる容器内に入れ、容器内を一旦真空状態にした後、フッ素系ガスを容器内へ所定圧力まで導入し、所定温度で所要時間保持したり、またフッ素系ガスを流気させた容器内に希土類磁石を挿入することによりフッ素化処理が行なえる。また、プラズマ処理によるフッ素化処理を行なうこともでき、例えば、フッ素系ガス雰囲気中またはフッ素系ガスを含有する雰囲気(不活性ガスとフ

ッ素系ガスの混合ガス) 中でプラズマ処理を行なう方法、酸素とフッ素系ガスとの混合ガス雰囲気中でプラズマ処理を行なう方法、酸素雰囲気中でプラズマ処理を行なった後フッ素系ガス雰囲気中でプラズマ処理を行なう方法、フッ素系ガス雰囲気中でプラズマ処理を行なった後酸素雰囲気中でプラズマ処理を行なう方法のうちいずれの方法でも処理可能である。この発明において、フッ素化処理に用いるフッ素系ガスとしては、 $F_2$ 、 $NF_3$ 、 $N_2F_4$ 、 $N_2F_2$ 、 $NOF$ 、 $NO_2F$ 、 $HF$ 、 $CF_4$ 、 $CHF_3$ 、 $CH_2F_2$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 、 $SiF_4$ 、 $SF_6$ 、 $OF_2$ 、 $BF_3$ 、 $PF_3$ 、 $PF_5$ 、 $ClF_3$ 、 $WF_6$ 、 $MoF_6$

等を用いることができ、また、フッ素系ガスとその他のガスとの混合ガス、例えばフッ素系ガスと窒素ガス、あるいはフッ素系ガスと酸素ガスなどとを混合したガスでも有効である。この発明によるフッ素化処理は、室温でも行なえるが、希土類磁石とフッ素系ガスとの反応を促進させるために、希土類磁石を所要の温度に加熱することも有効な手段である。しかし、フッ素化処理温度が高すぎると、希土類磁石とフッ素系ガスとの反応が急激に進行しすぎて、希土類磁石の表層部に形成する $RF_3$ 化合物または $RO_xF_y$ 化合物あるいはその両化合物の混合物の形成厚みを制御できないため、フッ素化処理は約 $600^{\circ}C$ 以下で行なうことが好ましい。この発明のフッ素化処理において、フッ素系ガスの圧力は使用するフッ素系ガスの種類によって異なるが、分圧が $10^{-8}mmHg$ 程度以上の雰囲気が好ましく、また、フッ素化処理時間は約1秒以上であれば充分であるが、フッ素系ガスの圧力及びフッ素化処理時間は、前述したフッ素系ガスの種類やそのガスに含有されるフッ素濃度、またフッ素化処理温度や処理する希土類磁石の組成や形態、さらには形成する化合物の厚みによって大きく変動するので、適宜最適条件を選定して行なうことが望ましい。

【0015】この発明によるフッ素化処理は、全工程を乾式処理にて行なうことを特徴とする。すなわち、湿式処理方式によるフッ素化処理では、磁石素材の溶出が避けられないが、乾式処理方式によるフッ素化処理では、フッ素系ガス(気相)と希土類磁石(固相)との気相-固相反応であることから、磁石素材の溶出はほとんどなく、磁石素材そのものの耐食性を向上させることができる。また、従来の電解めっきや無電解めっきなどのいわゆる湿式処理による耐食性被膜の如く、処理時の前処理に用いる酸性溶剤やアルカリ溶剤などの残留による磁石内部からの腐食などの問題を一扫できるうえ、従来の表面処理に比べても極めて優れた耐食性を発揮できる。さらに、フッ素系ガスの雰囲気、フッ素化処理時間、フッ素化処理温度、フッ素化処理後の熱処理条件などを変化させることにより、希土類磁石の表層に形成させる $RF_3$ 化合物または $RO_xF_y$ 化合物あるいはその両化合物の混合物の形成厚みを自由にコントロールすることができる。この発明におけるフッ素化処理は、上述の如くフッ

素系ガス雰囲気中またはフッ素系ガスを含有する雰囲気中に希土類磁石を晒す方法やプラズマ処理などの乾式処理で行なうことが最も好ましいが、例えば、フッ素系溶剤中やフッ素系溶剤を含有する溶液中に希土類磁石を浸漬するなどのいわゆる湿式処理によってもフッ素化を行なうことができる。しかし、湿式によるフッ素化処理においては、若干は磁石素材が溶出するので、フッ素系溶剤やフッ素系溶剤を含有する溶液の濃度を最適な濃度に維持して磁石素材の溶出を極力少なくすることが望ましい。

#### 【0016】熱処理

この発明において、フッ素化処理後に所要の熱処理を施すことにより、その機構は不明であるが、 $RF_3$ 化合物または $RO_xF_y$ 化合物あるいはその両化合物の混合物組織などの緻密化、安定化に寄与し、希土類磁石の耐食性をより一層向上させることができるため有効である。上記の熱処理温度は、 $200^{\circ}C$ 以下では $RF_3$ 化合物または $RO_xF_y$ 化合物あるいはその両化合物の混合物の緻密化、安定化の促進に多大な時間を要し、また $1200^{\circ}C$ を超えると希土類磁石が溶融してしまうため、好ましい熱処理温度は $200^{\circ}C \sim 1200^{\circ}C$ であり、また、熱処理時間及び熱処理雰囲気は、最適の条件を適宜選定して行なうことが好ましい。上記の熱処理を、予め時効処理を施した永久磁石に施す場合は、 $200^{\circ}C \sim$ 当該時効処理温度以下の範囲で熱処理を行なうことが好ましい。これは、熱処理が時効処理温度を超えると、事前に施した時効処理効果がなくなり、磁気特性が低下するためである。さらに、当該時効処理温度以上の熱処理を行なった後、時効処理を施したり、熱処理と同時に時効処理を行なうことも可能である。

#### 【0017】

【作用】この発明は、希土類磁石をフッ素系ガス雰囲気中またはフッ素系ガスを含有する雰囲気中に晒しフッ素化処理することにより、希土類磁石の表層に $RF_3$ 化合物または $RO_xF_y$ 化合物あるいはその両化合物の混合物からなる安定な化合物を形成させ、あるいはさらに所要の熱処理を施すことにより該化合物の緻密化、安定化を一層促進させて、希土類磁石の耐食性を著しく向上させることができる。また、この発明によるフッ素化処理は、フッ素系ガス(気相)と希土類磁石(固相)との気相-固相反応であるために、処理中に磁石素材の溶出がほとんどなく、さらに電解めっきや無電解めっきなどのいわゆる湿式処理による酸性溶剤やアルカリ溶剤などの残留の問題が解消できるため、特に表面処理を行なわなくともすぐれた耐食性が得られ、また表面処理する際の下地処理としてもすぐれた効果を発揮する。

#### 【0018】

##### 【実施例】

##### 実施例1

試料として、組成がNd31.5B1.15残部Fe(重量%)



からなるR-T-B系焼結永久磁石に全面研削加工を施した試料を、吸排気できる容器内に挿入し、該容器内を $10^{-5}$ mmHg以下まで真空排気したのち、 $F_2$ と $N_2$ の混合ガス(10% $F_2$ 、90% $N_2$ 、純度99.9%)を $10^{-2}$ mmHg容器内に導入し、10分間試料を放置するフッ素化処理を施して、磁石表層部に $RF_3$ 化合物および $ROXFY$ 化合物あるいはその両化合物の混合物を形成したこの発明による磁石を得た(試料No. 1)。上記試料に形成された化合物の厚みをEPMAにより測定したところ、化合物の形成厚みは約 $10\mu m$ であった。また、上記試料のP. C. T試験(温度 $125^\circ C$ 、湿度85%、圧力2atm)を12時間と120時間の条件で行ない、試験後の酸化による重量変化量の比較により耐食性を評価した。試験の結果を表1に示す。

#### 【0019】実施例2

実施例1と同組成のR-T-B系焼結永久磁石に加工を施した試料に、実施例1と同様なフッ素化処理を施したのち、 $10^{-5}$ mmHg以下まで真空排気したのち、該容器内を $400^\circ C$ の温度に加熱し60分保持した後、磁石表層部に $RF_3$ 化合物および $ROXFY$ 化合物あるいはその両化合物の混合物を形成したこの発明による磁石を得た(試料No. 2)。上記試料に形成された化合物の厚みをEPMAにより測定したところ、化合物の形成厚みは約 $10\mu m$ であった。また、上記試料に実施例1と同じP. C. T試験を行ない、試験後の酸化による重量変化量の比較により耐食性を評価した結果を表1に示す。

#### 【0020】実施例3

実施例1と同組成のR-T-B系焼結永久磁石に加工を施した試料を、吸排気できる容器内に挿入し、該容器内を $10^{-5}$ mmHg以下まで真空排気したのち、該容器内を $200^\circ C$ の温度に加熱し、さらに $NF_3$ (三フッ化窒素：純度99.9%)を $10^{-4}$ mmHg容器内に導入し、30分間試料を放置するフッ素化処理を施したのち、 $10^{-5}$ mmHg以下の真空雰囲気下で $400^\circ C$ 、60分の熱処理を施して、磁石表層部に $RF_3$ 化合物および $ROXFY$ 化合物あるいはその両化合物の混合物を形成したこの発明による磁石を得た(試料No. 3)。上記試料に形成された化合物の厚みをEPMAにより測定したところ、化合物の形成厚みは約 $5\mu m$ であった。また、上記試料に実施例1と同じP. C. T試験を行ない、試験結果を表1に示す。

#### 【0021】実施例4

実施例1と同組成のR-T-B系焼結永久磁石に加工を施した試料を、吸排気できる容器内に挿入し、該容器内を $10^{-5}$ mmHg以下まで真空排気したのち、該容器内を $400^\circ C$ の温度に加熱し、さらに $CF_4$ (四フッ化メタン：純度99.9%)を $10$ mmHg容器内に導入し、10分間試料を放置するフッ素化処理を施して、磁石表層部に $RF_3$ 化合物および $ROXFY$ 化合物あるいはその両化合物の混合物を形成したこの発明による磁石を得た(試料No. 4)。上記試料に形成された化合物の厚みをEPMAにより測定したところ、化合物の形成厚みは約 $20\mu m$ であった。また、上記試料に実施例1と同じP. C. T試験を行ない、試験結果を表1に示す。

#### 【0022】実施例5

実施例1と同組成のR-T-B系焼結永久磁石に加工を施したのち、 $500^\circ C$ 、60分の時効処理を施した試料を、吸排気できる容器内に挿入し、該容器内を $10^{-5}$ mmHg以下まで真空排気したのち、 $HF$ (フッ化水素：純度99.9%)を流気させた雰囲気中に1分間試料を放置するフッ素化処理を施したのち、 $10^{-5}$ mmHg以下の真空雰囲気下で $500^\circ C$ 、60分の熱処理を施して、磁石表層部に $RF_3$ 化合物および $ROXFY$ 化合物あるいはその両化合物の混合物を形成したこの発明による磁石を得た(試料No. 5)。上記試料に形成された化合物の厚みをEPMAにより測定したところ、化合物の形成厚みは約 $100\mu m$ であった。また、上記試料に実施例1と同じP. C. T試験を行ない、試験結果を表1に示す。

#### 【0023】比較例

実施例と同じ組成のR-T-B系焼結永久磁石に、焼結後加工を施しただけで、フッ素化処理を全く施さないもの(試料No. 6)、及び組成が $Nd_{31.5}B_{1.15}Co_{5.0}$ 残部 $Fe$ (重量%)からなり $Co$ を添加して予め素材の耐食性を向上させたR-T-B系焼結永久磁石に、焼結後加工を施しただけでフッ素化処理を全く施さないもの(試料No. 7)とを得た。上記比較例の試料について実施例1と同じP. C. T試験を行ない、試験結果を表1に示す。

#### 【0024】

【表1】

	試料No.	重量変化量 ( $\Delta/\text{cm}^2(\times 10^{-4})$ )	
		P.C.T試験 12時間後	P.C.T試験 120時間後
実施例	1	0.0	0.9
	2	0.0	0.0
	3	0.0	0.0
	4	0.0	0.5
	5	0.0	0.0
比較例	6	13.6	24.0
	7	2.5	4.7

【0025】表1から明らかなように、フッ素化処理を施さない磁石（試料No. 6）は、P. C. T試験のような厳しい環境下では、時間の経過とともに酸化が著しく進行し、重量の変化が激しい。また、Coの添加により予め素材の耐食性を向上させた磁石（試料No. 7）であっても、時間の経過とともに酸化が進行しており、耐食性が劣る。これに対して、フッ素化処理を施したこの発明による希土類磁石（試料No. 1～5）は、種々の条件でフッ素化処理を行ったいずれのものについても、極めて苛酷な状況下において酸化せずに、すぐれた耐食性を有していることがわかる。特に、フッ素化処理を施した後、熱処理を施した磁石（試料No. 2, 3, 5）は、P. C. T試験に寄る重量変化が全くなく、極めてすぐれた耐食性を有していることがわかる。これは、この発明によるフッ素化処理を施した希土類磁石の表層部に、水分等に対して極めて安定な $\text{RF}_3$ 化合物および $\text{RO}_x\text{FY}$ 化合物あるいはその両化合物の混合物が形成されているためである。

【0026】また、実施例1によりフッ素系ガスを含有する雰囲気中にてフッ素化処理を施した磁石（試料No. 1）及び実施例2によりフッ素系ガスを含有する雰囲気中にてフッ素化処理を施した後、さらに熱処理を施した磁石（試料No. 2）の各々について、磁石表層部のX線回折（ターゲットに $\text{Cu-K}\alpha$ を使用）を行った。X線回折の結果をフッ素化処理を全く施さない未処理の磁石（試料No. 6）についての結果とともに図1に示す。なお、図1のAは試料No. 2の実施例2磁石、Bは試料No. 1の実施例1磁石、Cは未処理の磁石（試料No. 6）のX線回折の結果を示す。図1から

明らかなように、フッ素化処理を施さない未処理の磁石（試料No. 6）については、該磁石の構成層である $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 及び $\text{Nd}$ が存在していることがわかる。これらの $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 及び $\text{Nd}$ は先述の如く、非常に容易に酸化され易く、一旦酸化物が形成されるとそれらの酸化物は吸湿性であることから、磁石表面において容易に大気中の水分と反応して、体積膨張を起こし、 $\text{R}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 相を初めとする磁石構成相の脱粒、脱落を引き起こすのである。一方、フッ素化処理を施したもの（試料No. 1）及びフッ素化処理後、熱処理を施したもの（試料No. 2）については、磁石表層部の前記の $\text{Nd}$ などのほぼ全体が $\text{NdF}_3$ 及び $\text{NdOF}$ あるいはその両化合物の混合物を主体とする希土類元素とフッ素の化合物が存在していることがわかる。上記の如く、希土類磁石にフッ素化処理を施すか、あるいはフッ素化処理を施した後さらに熱処理をすることにより、希土類磁石構成相のうち、特に耐食性に悪影響を及ぼす希土類やその酸化物などを $\text{NdF}_3$ または $\text{NdOF}$ あるいはその両化合物の混合物を主体とする希土類元素とフッ素の化合物にすることができ、希土類磁石の素材そのものの耐食性を大幅に向上させることができる。

【0027】

【発明の効果】この発明は、希土類磁石にフッ素系ガス雰囲気中もしくはフッ素系ガスを含有する雰囲気中においてフッ素化処理を施して、希土類磁石の表層部に耐食性に対して安定な $\text{RF}_3$ 化合物または $\text{RO}_x\text{FY}$ 化合物あるいはその両化合物からなる混合物を形成させ、あるいはさらに所要の熱処理を施すことにより、希土類磁石の素材そのものの耐食性を大幅に向上させることができ

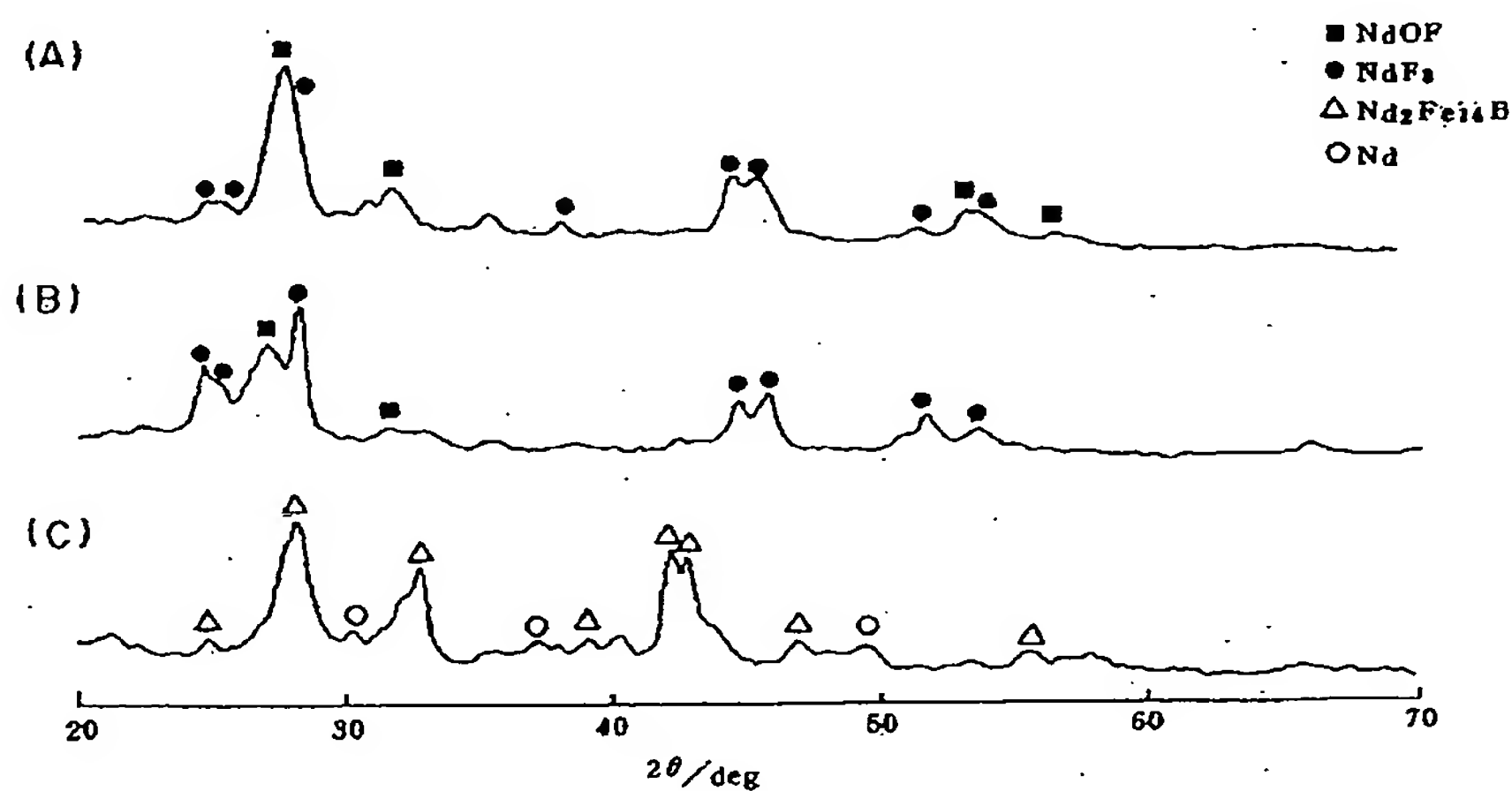
る。また、この発明によるフッ素化処理は、処理自体が非常に容易で、しかもフッ素系ガス（気相）と希土類磁石（固相）との気相－固相反応であるために、処理中に磁石素材の溶出がほとんどなく、さらに電解めっきや無電解めっきなどのいわゆる湿式処理による酸性溶剤や、アルカリ溶剤などの残留の問題が解消できるうえ、希土類磁石素材そのものの耐食性を向上できるため、表面処理する際の下地処理としてもすぐれた効果を発揮し、さ

らには、特に表面処理を行なわなくとも、苛酷な環境下で希土類磁石を使用することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】磁石表層部のX線回折結果を示す回折パターン図であり、Aは試料No. 2の実施例2磁石、Bは試料No. 1の実施例1磁石、Cは未処理の磁石（試料No. 6）のX線回折の結果を示す。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5

H01F 7/02

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

(72) 発明者 田坂 明政

京都府京都市西京区大原野上里勝山町14-

9